

REINFORCING SHORT FIBER

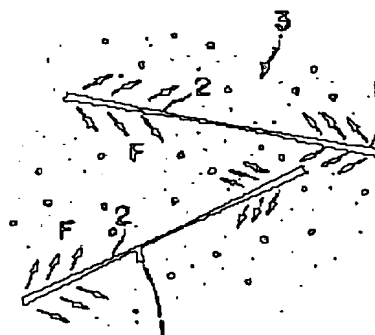
Patent number: JP6263512
Publication date: 1994-09-20
Inventor: UJIIE KOJI; NAGASHIMA HIROTAKA; OHARA EIJI
Applicant: KAJIMA CORP
Classification:
- **international:** C04B30/02
- **european:** C04B20/00F
Application number: JP19930053901 19930315
Priority number(s): JP19930053901 19930315

Report a data error here

Abstract of JP6263512

PURPOSE: To obtain reinforcing short fibers having excellently strengthening effect on a matrix such as concrete or synthetic resin, not concentrating stress on one point, making stress dispersedly act.

CONSTITUTION: Reinforcing short fibers 1 gradually taper 2 from both ends toward the central part, tensile stress dispersedly acts on the reinforcing short fibers dispersed into a concrete matrix 3 or a synthetic resin matrix, the concrete matrix or the synthetic resin matrix around the reinforcing short fibers is mutually compressed and restricted to raise compression strength and to suppress occurrence of cracks because no high stress will applied to a limited part.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑨ 日本国特許庁(JP)



特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-63512

⑤ Int.Cl.⁴

A 61 K 9/70
A 61 F 7/10

識別記号

3 1 1

庁内整理番号

6742-4C
6737-4C

④ 公開 昭和62年(1987)3月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 含水ゲル貼付剤の基剤

⑯ 特 願 昭60-204005

⑰ 出 願 昭60(1985)9月13日

⑱ 発 明 者	佐々木 廣 昭	茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電気工業株式会社内
⑲ 発 明 者	野 村 要 一	茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電気工業株式会社内
⑲ 発 明 者	今 野 真 之	茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電気工業株式会社内
⑰ 出 願 人	日東電気工業株式会社	茨木市下穂積1丁目1番2号	
⑳ 代 理 人	弁理士 西 藤 征 彦		

明 細 書

1. 発明の名称

含水ゲル貼付剤の基剤

2. 特許請求の範囲

(1) 下記のA～D成分が含有され、かつD成分の含有量が20～80重量%に設定されている含水ゲル貼付剤の基剤であつて、さらに下記のE成分が含有されていることを特徴とする含水ゲル貼付剤の基剤。

(A) 重量平均分子量が 1×10^4 以上であるポリアクリル酸一価塩。

(B) 水溶性アルミニウム塩。

(C) 多価アルコール。

(D) 水。

(E) 重量平均分子量が 1×10^5 以下であるポリアクリル酸。

(2) 上記A成分の含有量が、3～30重量%に設定されている特許請求の範囲第1項記載の含水ゲル貼付剤の基剤。

(3) 上記B成分の含有量が、アルミニウムとし

て0.005～0.2重量%に設定されている特許請求の範囲第1項または第2項記載の含水ゲル貼付剤の基剤。

(4) 上記E成分の含有量が、0.1～20重量%に設定されている特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の含水ゲル貼付剤の基剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は消炎、鎮痛用パツプ剤、冷却用具等の含水ゲル貼付剤の基剤として用いられるものに関するものである。

(従来技術)

ハツプ剤等の含水ゲル貼付剤の基剤は、一般に、トラガントゴム、カラヤゴム、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、マンナン、ゼラチン、ペクチン等の天然水溶性高分子またはポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等の合成高分子を用い、これに多価アルコール等の保湿剤や水、粘着付与剤等を配合して構成されている。

上記天然水溶性高分子は天然物であるため、品質が安定せず、また混入物による汚染や不純物による劣化等の現象が生ずる。これに対して、合成高分子は、合成物であるため、上記のような問題を有していない。しかし、合成高分子は、凝集性に欠けるため、それを用いると、ゲルの骨格が弱くなり、得られる含水ゲル貼付剤の基剤が、夏場にだれを生じたり、皮膚に糊残りを生じたりするという問題を生じる。これを回避するため、各種の架橋処理が施されている。例えば、特開昭53-15413号公報にはポリアクリル酸一価塩をグリセリン中に分散させ、これにアルミニウム塩を加えて含水ゲルを作製する方法が開示され、また、特開昭54-106598号公報にはポリアクリル酸一価塩水溶液に、有機酸の存在下で難溶性アルミニウム塩を加えて含水ゲルを作製する方法が開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記に示すような架橋処理においては、ゲル強度が実用性のある範囲まで到達す

るのに時間がかかるため、製品の品質を一定に保つうえで時間がかかり、結局製造時間が長くなるうえ、含水ゲルが製膜時に流れ出したり、不織布にのせた時裏めけするという問題を生じていた。また、得られた基剤を貼付剤に用いた場合、皮膚接着力が弱いという難点も有していた。

この発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、合成高分子物質を用い、ゲル強度が製造直後から高く、加工性が良好で、しかも皮膚への接着性が高い含水ゲル貼付剤の基剤を提供することを目的とする。

〔目的を達成するための手段〕

上記の目的を達成するため、この発明の含水ゲル貼付剤の基剤は、下記のA～D成分が含有され、かつD成分の含有量が20～80重量%に設定されている含水ゲル貼付剤の基剤であつて、さらに下記のE成分が含有されているという構成をとる。

(A) 重量平均分子量が 1×10^4 以上であるポリアクリル酸一価塩。

(B) 水溶性アルミニウム塩。

(C) 多価アルコール。

(D) 水。

(E) 重量平均分子量が 1×10^3 以下であるポリアクリル酸。

すなわち、本発明者らは、含水ゲルの骨格を形成するポリアクリル酸塩を中心に改良研究を重ねた結果、高分子量のポリアクリル酸一価塩を用い、これと低分子量のポリアクリル酸とを併用するとともに、これらの架橋剤として水溶性アルミニウム塩を用い、かつ水の含有量を一定範囲に限定し、多価アルコールを配合すると所期の目的を達成できることを見だし、この発明に到達したのである。

この発明の含水ゲル貼付剤の基剤は、ゲルの骨格間に保持される液体が水を主要成分とするものであつて本質的に含水ゲルであり、ポリアクリル酸一価塩と、ポリアクリル酸と、水溶性アルミニウム塩と、水と多価アルコール等とを用いて得られる。

上記A成分としてのポリアクリル酸塩は、有効な親水性を有する一価塩であることが必要であり、しかも、含水ゲルが高弾性体となるためには、上記ポリアクリル酸一価塩の重量平均分子量が 1×10^4 以上の高分子量物であることが必要である。このポリアクリル酸一価塩は、通常の方法、例えば予め中和したアクリル酸一価塩の単独重合体もしくはアクリル酸との共重合体、さらにはアクリル酸を重合してポリアクリル酸としたのち各種アルカリで中和する等によつて製造したものを用いることができる。

このようなポリアクリル酸一価塩の代表例としては、ナトリウム塩、カリウム塩のようなアルカリ金属塩、エタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ポリエタノールアミンのようなアルカノールアミン塩、アンモニウム塩等があげられ、単独でもしくは併せて使用することができる。

E成分として上記ポリアクリル酸一価塩とともに用いる、ポリアクリル酸は、上記ポリアクリル

酸一価塩とともにゲルの骨格を形成するものであつて、これを使用することにより、ゲル強度の短時間向上効果および皮膚接着力の向上効果が得られるようになるのであり、これがこの発明の最大の特徴である。

上記のような効果を得るためには、上記ポリアクリル酸は、重量平均分子量が 1×10^5 以下の低分子量物であることが必要である。すなわち、低分子量物であるがゆえに、これを添加すると基剤の極性が高くなり、上記効果が発現すると考えられるからである。この種、ポリアクリル酸は、アクリル酸を重合する等の従来公知の方法で製造したものをを用いることができる。

この発明で用いられる C 成分としての多価アルコールは、上記ポリアクリル酸一価塩を溶解せず、均一に分散させるようなものが好適である。この好適なものを例示すると、グリセリン、ポリグリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピ

レングリコール、エチレン-プロピレングリコール共重合体等があげられる。これらの多価アルコールは、単独で用いてもよいし、2 種以上を用いても支障はない。上記例示の多価アルコールは、上記ポリアクリル酸一価塩を溶解せず均一に分散するものである。

D 成分として上記多価アルコールと共に用いられる水としては、特に限定するものではなく、通常、含水ゲルの製造に使用される水を用いることができる。

上記 B 成分としての水溶性アルミニウム塩は、ポリアクリル酸一価塩およびポリアクリル酸の架橋剤として作用するものであり、各種金属塩のなかでも二価の金属塩よりも三価の金属塩の方が架橋速度が速く、しかも安全性や変色等の点において他の金属塩より優れているという観点から採用されたものである。その代表例としては、ソーダミョウバン、カリミョウバン、アンモニウムミョウバン、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、酢酸アルミニウム等があげられる。これらは単独で

用いることもできるし、併用しても支障はない。特に、上記化合物のなかでもミョウバン類を使用することが好結果をもたらす。

なお、必要に応じて上記各種原料とともに、生理活性物質を用いることができる。上記生理活性物質としては、例えば、サリチル酸エステル、メントール、カンファール、ハツカ、トウガラシエキス、カプサイシン等のバツブ剤用薬剤、ブレンゾニジン、デキサメタゾン、ヒドロコルチゾン、酢酸デキサメタゾン、酢酸ヒドロコルチゾン等のステロイド、ニトログリセリン、ISDN 等の狭心症薬、ベンゾカイン、プロカイン、キシロカイン等の局所麻酔剤、ジフェンヒドラミン等の抗ヒスタミン剤、アルブレノロール、プロブラノロール、ビンドロール等の β -遮断薬、クロニジン、ニフェジピン等の血圧降下剤、メチルエフェドリン、クロルブレンナリン、サルブタモール、テルブタリン等の気管支拡張薬、クロモグリク酸等の喘息薬、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、スルファジアジン銀等の殺菌剤、抗生物質、サ

ルファ剤、抗殺菌剤、プロスタグランジン、ホルモン剤等の薬剤、水溶性コラーゲン、アロエエキス、女性ホルモン、ヘチマエキス等の美肌成分、アラントイン、レシチン、ビタミン E、A、D、B₆、パントテン酸等のビタミン類、カムアズレン、グアヤアズレン、γ-オリザノール、尿素、イオウ、サリチル酸、黄柏、西洋トチノキ、当帰、紫根等の生薬エキス、香料、臨床検査用診断薬、昆虫誘引・忌避剤、植物ホルモン、殺虫剤、肥料、農薬等があげられる。これらは単独で用いてもよいし併用しても支障はない。

この発明の含水ゲル貼付剤の基剤は、例えばつぎのようにして製造することができる。

まず、上記多価アルコールを室温以上、好ましくは 50 ~ 80 °C の温度に加温して粘性を低下させ、流動性を高める。ついでこれに、上記高分子量のポリアクリル酸一価塩を添加して十分に分散させる。この場合、ポリアクリル酸一価塩は、得られる含水ゲル貼付剤の基剤中に 3 ~ 30 重量% (以下「%」と略す) 含有されるように使用する

ことが好結果をもたらす。また、上記多価アルコールは、用いるポリアクリル酸一価塩の2倍量以上であることが好ましい。ついで、上記分散液に、水溶性アルミニウム塩を水溶液または粉体のままで添加し、充分に分散させる。この場合、水溶性アルミニウム塩は、アルミニウムとして、生成含水ゲル貼付剤の基剤中に0.005～0.2%含有されるように使用することが好ましい。アルミニウム塩の量が0.005%未満になると、架橋が不十分になつてゲルの骨格が弱くなり、得られる含水ゲル貼付剤の基剤に、皮膚に対する糊残りや高温での保形性が悪くなる傾向が見られる。逆に、0.2%を上回ると含水ゲル貼付剤の基剤が硬くなりすぎ、皮膚に対する接着力が弱くなるとともに、成形加工が困難になる傾向が見られるからである。

つぎに、上記のようにして得られた、ポリアクリル酸一価塩、アルミニウム塩、多価アルコールの混合液に、低分子量のポリアクリル酸を水溶液または粉体のままで加え、さらに水を加えて含水

ゲルを作製する。ここで、上記ポリアクリル酸の添加量は、生成含水ゲル貼付剤の基剤中に0.1～20%含有されるように設定することが妥当である。上記ポリアクリル酸の添加量が0.1%を下回るとゲルの骨格成分が少なくなると同時に水溶性アルミニウムによる架橋速度が遅くなるため、ゲルの骨格強度があまり上がらず、逆に20%を超えると水溶性アルミニウム架橋が均一に進まず、不均一なゲルができやすいからである。また、上記水の添加量は生成含水ゲル貼付剤の基剤中に水が20～80%含有されるように設定することにより、得られる基剤に優れた特性を付与することとなるのであり、水の含有量が上記範囲を外れると、目的とする性状の基剤が得られなくなる。

このようにして、低分子量のポリアクリル酸と水とを添加したのち、40～70℃付近に温度を下げ、30分以上剪断応力下において混合する。この剪断応力下における混合は、例えばニーダー、コニーダー、ニーダールーダー、アジホモミキサー、プラネタリーミキサー、二軸混練機等を適

宜に選択使用することによつて行うことができる。この場合、水等の添加後、混合の際に溶液の温度を下げるのは、長時間高温で混合を行うと得られる含水ゲル貼付剤の基剤に変色を生じたり、あるいは添加成分の変質や分解を生じる恐れがあり、これを回避するためである。

なお、生理活性物質は、上記製造工程におけるどの段階で添加しても差支えはない。例えば、生理活性物質が親水性の場合は水の添加の際に同時に添加し、親油性の場合は多価アルコール等に予め溶解しておいて多価アルコールとともに添加したり、もしくは上記溶解液を界面活性剤とともに水の添加時に添加することが好結果をもたらす。

このようにして、この発明の含水ゲル貼付剤基剤用の含水ゲル組成物が得られる。この組成物のシート状化は、一軸押出機、二軸押出機のような剪断応力を付与しうる装置を使用し、その吐出口にダイスを装着して連続押し出し成形すること等により行う。その結果、この発明の含水ゲル貼付剤の基剤が得られる。この基剤は、通常、支持体

と貼り合わせるにより製品化される。上記支持体としては、例えば、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル、ポリウレタン、ポリエステル等のプラスチックフィルム、ナイロン、レイヨン、ウレタン、ポリエステル、脱脂綿等の不織布、布、伸縮性布、紙、セロファン等があげられ、その用途に応じて適宜に選択することができる。

なお、この発明の含水ゲル貼付剤の基剤には、さらに他の水溶性高分子、吸水性樹脂、無機質充填剤、粘着付与剤、pH調節剤、界面活性剤、キレート剤、各種架橋剤、経皮吸収促進剤、防腐剤等のその他の添加剤を目的に応じて適宜に配合することができるのである。

(発明の効果)

以上のように、この発明の含水ゲル貼付剤の基剤は、高分子量のポリアクリル酸一価塩と低分子量のポリアクリル酸と水溶性アルミニウム塩と多価アルコールとを含有しており、かつ全体の水の含有量を20～80%に設定しているため、含水

ゲルの製造直後に急激にゲル強度が高くなり、従来のように一定のゲル強度に到達するのに時間を要しない。したがって、ゲルの製造時に従来生じていた種々の取り扱いの不便性が解消し、加工性が良好で製品管理の容易な含水ゲル貼付剤の基剤を得ることができ、しかも、これは、貼着性にも優れていて皮膚に対して良好に接着しうるのである。これがこの発明の含水ゲル貼付剤基剤の大きな特徴である。そのうえ、この含水ゲル貼付剤の基剤は、エポキシ系架橋剤、ウレタン系架橋剤を用いていないため安全性にも富んでいる。また、この含水ゲル貼付剤の基剤は、剪断応力、温度の調節により架橋が終点に達した後もシート化が可能であり、また多価アルコールの使用割合が高いため親油性の高いものも親水性の高いものも溶解が可能であつて広範囲の原料を使用しうるといふ利点を有している。

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

(実施例1～16)

まず、多価アルコールであるグリセリンにポリアクリル酸一価塩であるポリアクリル酸ナトリウム ($\overline{M}_w = 3 \times 10^4$) を分散させ、これに水溶性アルミニウム化合物であるカリミヨウバンを20%水溶液として分散させた。ついで、ポリアクリル酸を加えて増粘させ、さらに水を加えて均一に攪拌してゲルを作製した。各原料の配合は後記の第1表に従った。

(比較例1～3)

上記実施例と同様にして比較例であるゲルを作製したが、比較例1では上記ポリアクリル酸を加えなかつた。比較例2ではポリアクリル酸として重量平均分子量が 1×10^3 より大きいポリアクリル酸 ($\overline{M}_w = 1 \times 10^4$) を用いた。比較例3ではカリミヨウバンに代えて難溶性アルミニウム塩である水酸化アルミニウムを用いた。各原料の配合は後記の第1表に従った。

(以下余白)

第 1 表

		実 施 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリアクリル酸ナトリウム ($\overline{M}_w = 3 \times 10^4$)		1.2	1.2	1.2	1.2	2	3	3.0	4.0	1.2	1.2
グリセリン		45.5	45.5	46.5	43.5	22.5	22.5	22.5	22.5	47.75	47.55
アルミ化合物	カリミヨウバン20%水溶液 (アルミニウム換算量)	2.5 (0.028)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0.25 (0.0028)	0.45 (0.005)
	$Al(OH)_3$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ポリアクリル酸	$\overline{M}_w = 5 \times 10^3$ 40%水溶液	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$\overline{M}_w = 1 \times 10^3$ 20%水溶液	0	1.0	5	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	$\overline{M}_w = 1 \times 10^4$ 5%水溶液	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1N-HCl水溶液		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1M-乳酸水溶液		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
水		3.5	3.0	3.4	2.2	6.3	6.2	3.5	2.5	3.0	3.0

		実 施 例						比 較 例		
		11	12	13	14	15	16	1	2	3
ポリアクリル酸ナトリウム ($\overline{M}_w = 3 \times 10^4$)		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	8.5
グリセリン		30.1	29.1	45.5	45.5	45.5	45.5	47.5	45.5	2.0
アルミ化合物	カリミヨウバン20%水溶液 (アルミニウム換算量)	17.9 (0.2)	18.9 (0.21)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0
	$Al(OH)_3$	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5
ポリアクリル酸	$\overline{M}_w = 5 \times 10^3$ 40%水溶液	0	0	0	0	8	1.2	0	0	0
	$\overline{M}_w = 1 \times 10^3$ 20%水溶液	1.0	1.0	0.25	0.5	0	0	0	0	0
	$\overline{M}_w = 1 \times 10^4$ 5%水溶液	0	0	0	0	0	0	0	4.0	0
1N-HCl水溶液		0	0	0	0	0	0	0	0	1.5
1M-乳酸水溶液		0	0	0	0	0	0	0	0	5
水		3.0	3.0	29.75	29.5	3.2	2.8	3.8	0	4.5

このようにして得られた含水ゲル貼付剤の基剤のゲル強度を知るためにフローテスター（島津製作所製、CFT-500）を用いてそのゲル粘度を測定した。また、基剤を人体皮膚に30分貼着した後の皮膚接着力を、テンシロン（東洋ボールドウィン製、UTM-4-100）を用いて90°ピーリング試験により測定した。この結果を第2表に示す。

（以下余白）

第 2 表

		実 施 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
粘 度 (ボイズ)	30℃	15000 17500	13000 18000	12000 17000	15000 21000	7800 8300	9000 11000	25000 29000	35000 38000	9500 11000	12000 15000
		2800 3200	2500 3500	2100 2900	2900 3700	1200 1400	1500 1800	3600 4100	5500 6100	2100 2400	2400 3000
	60℃	1100 1200	1000 1200	850 1100	1200 1500	650 720	780 830	1900 2100	2600 2900	800 1000	820 980
	80℃										
ゲル製造直後 3日後											
皮膚接着力 (g/20mm)		370	350	290	360	230	260	240	220	320	350

		実 施 例						比 較 例		
		1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1	2	3
粘 度 (ボイズ)	3 0℃	19000	21000	9300	11000	14000	1500	8500	9000	5000
		21000	24000	9800	15000	16000	1600	9800	12000	8300
	6 0℃	3800	3900	1900	2100	2900	2800	1800	1900	1200
		4300	4600	2200	2400	3100	3100	1920	2600	1800
	8 0℃	1600	1800	1000	890	1200	1100	850	1000	900
		1900	2300	1400	1100	1500	1300	900	1200	1000
ゲル製造直後 3日後										
皮膚接着力 (g/20mm)		2 6 0	2 4 0	2 3 0	2 7 0	3 6 0	3 8 0	2 2 0	2 0 0	1 2 0

第2表の結果から、実施例品は、30℃ではゲル製造直後から10000ボイズ以上と、粘度が高く、したがって、ゲル強度が速やかに高まっていることがわかる。そして、60℃、80℃と高温にすればする程、粘度が下がり流動性に富むようになるため良好な加工性および製膜性が得られるようになる。これに対し、比較例品はゲル製造直後から粘度が低く、経時でもあまり粘度上昇はみられず、含水ゲルが製膜時に流出したり、不織布にのせたとき裏抜けするという問題を生じる。さらに皮膚接着力も実施例品に比べて劣っており、良好な基剤となりえないことがわかる。

特許出願人 日東電気工業株式会社

代理人 弁理士 西 藤 征